

1/5/3 Links

Derwent WPIX

(c) 2006 The Thomson Corp. All rights reserved.

000746441

WPI Acc No: 1970-83790R/197045

**Thermally stable polyamide compsn**

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 70035667	B				197045	B

Priority Applications (No Type Date): JP 6681826 A 19661215

Abstract (Basic): JP 70035667 B

A polyamide compsn. which comprises making amide compound of organic phosphinic acid of formula: (where R1 and R2 is H, chain or

cyclic aliphatic alkyl or aromatic, but not H at the same time. R3 and

R4 are H, chain or cyclic aliphatic alkyl or aromatic, and they can be

H at the same time) contained in polyamide.

Title Terms: THERMAL; STABILISED; POLYAMIDE; COMPOSITION

Derwent Class: A24; A61; E11; F06

File Segment: CPI

⑤Int. Cl.

C 08 g  
D 01 f  
C 08 k

⑤②日本分類

25	H	62
42	D	11
26	D	5
25	H	05
26	C	3

日本国特許庁

⑩特許公報

### ⑪特許出願公告

昭45-35667

④公告 昭和45年(1970)11月13日

発明の数 1

(全 3 頁)

**1**

#### ⑤④ポリアミド組成物

②特 願 昭 4 1—8 1 8 2 6

②出 願 昭41(1966)12月15日

⑦発明者 高田 貴六

名古屋市南区四条町1の64

同 井田 三郎

名古屋市瑞穂区松園町2の19

⑦出願人 東レ株式会社

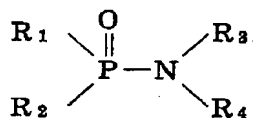
東京都中央区日本橋室町2の2

代 表 者 広田糴一郎

代理人 弁理士 篠田 巖

## 発明の詳細な説明

本発明は熱に安定なポリアミド組成物に関する 15  
ものであり、さらに詳しくはポリアミドに一般式



(ここに、 $R_1$ 、 $R_2$  は水素、鎖状あるいは環状脂肪族アルキル基、芳香族基をあらわす。ただし同時に水素であることは除く。 $R_3$ 、 $R_4$  は水素、鎖状あるいは環状脂肪族アルキル基、芳香族基をあらわす。 $R_3$ 、 $R_4$  は同時に水素であつてもよい)

で示される有機ホスフィン酸のアミド化合物を含有せしめてなるポリアミド組成物に関するものである。

一般にポリアミドは高温時における熱安定性が悪く、酸化反応あるいは酸素の存在しない系においても分解、三次元化などをおこし、ポリマ品質、製糸性、糸の品質を低下させることが知られている。

この熱劣化を防ぐため酸化防止剤や耐熱剤をポリアミドに添加することが行なわれている。

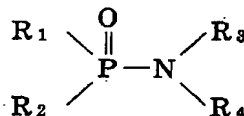
一般にポリアミドの酸化防止剤としてはすでに多くの化合物が報告されているがその大部分がフ

エノール誘導体でポリアミドのゲル化抑制効果は小さい。

また耐熱剤としては、無機、有機リン化合物をはじめ有機酸の金属塩、イミダゾール系化合物、  
5 芳香族アミン誘導体が知られている。しかし無機リン化合物は一般にポリアミドの重合触媒として作用する場合が多く局部的な粘度の上昇をひきおこす結果となり、目的とする品質良好な糸を得ることが困難である。有機リン化合物の大部分がリン酸のエステル化合物で、これらはそれ自体熱的に不安定で重合中あるいは紡糸条件下で分解して、ポリマの着色や泡の混入をひきおこす結果となり、目的とする良好なポリマを得ることは困難である。芳香族アミン誘導体はポリマの着色とい  
15 う点で、また、有機酸の金属塩は糸の延伸性が悪く、品質良好な糸を得ることがむづかしい。

斯くの如く、従来使用されているポリアミドの耐熱剤、酸化防止剤はそれぞれ欠点を持っており、そのため、良好なポリアミド糸やプラスチックを得ることは困難であつた。

そこで、本発明者らは、これら従来の方法の欠点を改善するため、鋭意検討した結果、ポリアミドに一般式



(ここに  $R_1$ ,  $R_2$  は水素, 鎖状あるいは環状脂肪族アルキル基, 芳香族基をあらわす。ただし同時に水素であることを除く。 $R_3$ ,  $R_4$  は水素, 鎖状あるいは環状脂肪族アルキル基芳香族基をあらわす。 $R_3$ ,  $R_4$  は同時に水素であつてもよい。)

で示される有機ホスフィン酸のアミド化合物を含有せしめれば、ポリマのゲル化を著しく抑制するばかりでなく、発泡や着色が抑制されることを見出し本発明に到つた。

該添加剤をポリアミドに含有せしめるにはポリ

3

アミドの重合前に添加しても、また、重合中に添加しても良いし、さらに重合後得られたポリマーに添加しても良い。添加量はポリアミドに対し、0.01~12wt%が好ましい。0.01wt%以下では本発明の目的とする耐熱性の効果は現

われないし、反対に12wt%以上では耐熱性がそれ程向上しないのに対し、ポリアミド本来の機械的特性が損なわれる。

なお、特に0.1~0.5wt%添加することが好ましい。

また、本発明で使用する添加剤のほかに、従来公知の艶消剤、粘度安定剤、耐熱、耐光剤を併用することも可能である。

本発明で称するポリアミドとは各種ジアミンとジカルボン酸との塩、各種ラクタム、 $\omega$ -アミノカルボン酸から得られる通常のポリアミドおよびそれらの共重合体のことである。

#### 実施例 1

ポリヘキサメチレンアジバミド10gを試験管にとり、ジシクロヘキシルホスフィン酸のブチルアミド10mg（ポリマーに対して0.1%）を加え、300℃窒素気流下で加熱を行なつた。

添加剤なしのポリマーは分解ガスのため発泡が著しく、4.5時間で、ゲル化のため、98%ギ酸に不溶になるが、ジシクロヘキシルホスフィン酸ブチルアミドを添加したポリマーは発泡が全くみられず、6時間加熱してもギ酸に可溶である。

ジシクロヘキシルホスフィン酸、そのナトリウム塩、ヘキサメチレンジアミン塩について同様の実験を行なつた結果、それぞれ5.5, 5.0,

4

\*5.0時間でギ酸に不溶であつた。

#### 実施例 2

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の塩（30g）と蒸留水70gをオートクレーブに入れる。窒素置換した後加熱を開始し、約1時間後に内圧を2501b/in<sup>2</sup>にする。その時の温度は約210℃である。約30分後にジシクロヘキシルホスフィン酸のブチルアミド40mgを50ccの水に懸濁させてオートクレーブ中に加え、加熱を続ける。内圧を2501b/in<sup>2</sup>を保つように水を追出す。

温度は265℃前後まであげる。その後徐々に放圧し、120分後に圧力を大気圧と等しくなるように操作する。この間温度は275℃に上昇させさらに同温度同圧力に20分保持した。

次に、窒素圧のもとで押出し、急冷し、小片に切断する。得られたポリマーを実施例1と同様に加熱した結果、300℃6時間加熱しても発泡はなく98%ギ酸に溶解する。一方、同様の重合条件で得られた通常のポリマーは4時間（300℃）加熱でギ酸に不溶である。

#### 実施例 3

種々の有機ホスフィン酸のアミド化合物をポリヘキサメチレンアジバミドに添加し、実施例1と同様の加熱試験を、加熱温度285℃にして行ない、ゲル化時間を測定したところ表1に示すような結果が得られ、添加量は0.01wt%以上であればゲル化抑制効果があり、多すぎると（15wt%）糸強度が低下した。また、使用した添加剤についてはいずれもゲル化抑制効果が認められた。

表1 各種ゲル化抑制剤とゲル化時間

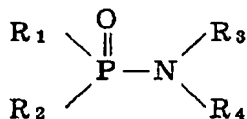
No.	添 加 剤	添 加 量 (wt%)	ゲル化時間 (hr)	糸 強 度 (g/d)
1	なし	—	10.0	5.3
2	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> P(O)NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.005	10.5	5.3
3	〃	0.01	12.5	5.4
4	〃	0.1	16.0	5.5
5	〃	0.5	18.0	5.7
6	〃	5.0	16.0	5.0
7	〃	10.0	16.5	4.8
8	〃	15.0	15.0	3.0
9	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> HP(O)NH <sub>2</sub>	0.5	15.0	—
10	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(O)NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	〃	15.1	—
11	(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub> P(O)NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	〃	15.5	—
12	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> P(O)N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	〃	15.1	—

5

6

## 特許請求の範囲

## 1 ポリアミドに一般式



(ここに  $R_1$  ,  $R_2$  は水素, 鎖状あるいは環状脂

脂肪族アルキル基，芳香族基をあらわす。ただし，同時に水素であることを除く， $R_3$ ， $R_4$  は水素，鎖状あるいは環状脂肪族アルキル基，芳香族基をあらわす。 $R_3$ ， $R_4$  は同時に水素であつても良い。)で示される有機ホスフィン酸のアミド化合物を含有せしめてなるポリアミド組成物。